

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520111151665

UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

**HCl 存在下 CeO_2 基
催化剂上乙烷氧化脱氢制乙烯**

**Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in the
presence of HCl over CeO_2 -based catalysts**

郁风驰

指导教师姓名: 张庆红 教授

万惠霖 院士

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2014 年 5 月

论文答辩时间: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 5 月

A thesis submitted to Xiamen University for M. S. Degree

**Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in the
presence of HCl over CeO₂-based catalysts**

By Fengchi Yu

Supervisor: Prof. Qinghong Zhang

Prof. Huilin Wan

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

May, 2014

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录	
摘要	III
Abstract	III
1 第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 乙烷转化的主要途径	2
1.2.1 乙烷选择氧化制含氧有机化合物.....	2
1.2.1.1 负载型 MoO_3 催化剂.....	2
1.2.1.2 负载型 V_2O_5 催化剂.....	3
1.2.1.3 负载氧化铈以及 FePO_4 催化剂.....	5
1.2.1.4 光催化乙烷部分氧化.....	6
1.2.2 乙烷脱氢制乙烯.....	8
1.2.2.1 乙烷直接脱氢制乙烯.....	8
1.2.2.2 乙烷氧化脱氢制乙烯.....	9
1.2.3 乙烷氯氧化制备含氯化合物.....	16
1.2.3.1 铁基催化剂.....	16
1.2.3.2 铜基催化剂.....	16
1.2.3.3 其他催化剂.....	17
1.3 论文的构思与目的	18
1.4 论文组成与概要	19
参考文献	20
2 第二章 实验部分	34
2.1 原料与试剂	34
2.2 催化剂的制备	35

2.2.1 不同形貌 CeO_2 催化剂的制备.....	35
2.2.1.1 二氧化铈纳米棒的制备.....	35
2.2.1.2 二氧化铈纳米八面体的制备.....	36
2.2.1.3 二氧化铈纳米立方体的制备.....	36
2.2.1.4 二氧化铈纳米粒子的制备.....	36
2.2.2 二氧化铈纳米棒负载贵金属或者非贵金属氧化物催化剂的制备...	36
2.3 催化剂反应性能评价	37
2.4 催化剂的表征	40
2.4.1 X 射线粉末衍射 (XRD).....	40
2.4.2 场发射扫描电子显微镜 (SEM).....	41
2.4.3 高分辨透射电镜 (HR-TEM).....	41
2.4.4 电子能谱测试 (EDS).....	41
2.4.5 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR).....	41
2.4.6 O_2 程序升温脱附 (O_2 -TPD).....	41
2.4.7 电感耦合等离子体 (ICP) 发射光谱.....	42
2.4.8 X 射线光电子能谱 (XPS).....	42
2.5 产物氯气的测定	42
参考文献	43
3 第三章 HCl 存在下乙烷氧化脱氢催化性能研究	44
3.1 引言	44
3.2 结果与讨论	44
3.2.1 各种不同稀土氧化物催化性能的比较.....	45
3.2.2 常见氧化物的催化性能.....	47
3.2.3 不同形貌 CeO_2 的催化性能考察.....	48
3.2.4 CeO_2 纳米棒负载不同金属催化剂上乙烷氯氧化反应性能研究.....	49
3.2.5 贵金属负载 CeO_2 纳米棒上乙烷氯氧化反应性能.....	50
3.2.6 不同 Mn 负载量的 Mn/ CeO_2 纳米棒上乙烷氯氧化性能考察.....	51
3.2.7 双金属负载 CeO_2 纳米棒上乙烷氯氧化反应性能.....	52

3.2.8 8wt%Mn-CeO ₂ 纳米棒上温度对乙烷氯氧化的影响	52
3.2.9 8wt%Mn-CeO ₂ 纳米棒上 HCl 的分压对乙烷氯氧化的影响	53
3.2.10 钨负载二氧化铈纳米棒的乙烷氯氧化反应性能	54
3.2.11 不同温度下钨负载二氧化铈纳米棒对反应的影响	55
3.2.12 钨的掺杂对反应的影响	56
3.2.13 不同乙烷含量对反应的影响	56
3.2.14 723K 下不同接触时间对反应影响.....	57
3.2.15 673 下不同接触时间对反应影响.....	58
3.2.16 8wt%Mn-CeO ₂ 纳米棒稳定性考察	59
3.3 本章小结	60
参考文献	61
4 第四章 催化剂表征与构效关联	62
4.1 引言	62
4.2 表征结果与讨论	63
4.2.1 XRD 表征	63
4.2.1.1 不同 Mn 负载量的 Mn-CeO ₂ 纳米棒 XRD	63
4.2.1.2 CeO ₂ 纳米棒反应前后 XRD.....	64
4.2.1.3 Mn-CeO ₂ 纳米棒反应前后 XRD.....	64
4.2.2 TEM 表征	65
4.2.2.1 CeO ₂ 纳米棒反应前后形貌	65
4.2.2.2 Mn-CeO ₂ 纳米棒反应前后形貌.....	66
4.2.3 Mn-CeO ₂ 纳米棒上线能谱 (EDS) 结果.....	68
4.2.4 催化剂比表面积测定.....	68
4.2.5 ICP 测定实际负载金属含量	69
4.2.6 Mn-CeO ₂ 纳米棒的 H ₂ 程序升温还原	69
4.2.7 O ₂ -TPD 表征结果.....	71
4.2.8 产物氯气的定量分析.....	72

4.3 本章小结	76
参考文献	77
第五章 结论	79
5 硕士期间发表论文目录.	81
6 致谢	82

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENTS

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Charpter 1 General introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Main conversion route of ethane	2
1.2.1 Selective Oxide of Ethane to organic compunds containing oxygen.....	2
1.2.1.1 Supported MoO _x Catalysts.....	2
1.2.1.2 Supported V ₂ O ₅ Catalysts	3
1.2.1.3 Supported Re ₂ O ₇ and FePO ₄ Catalysts.....	5
1.2.1.4 Photocatalytic partial oxidation of ethane.....	6
1.2.2 Dehydrogenation of ethane to ethylene	8
1.2.2.1 Direct Dehydrogenation of ethane to ethylene	8
1.2.2.2 Oxidative Dehydrogenation of ethane to ethylene.....	9
1.2.3 Chlorine oxidation of ethane.....	16
1.2.3.1 Iron-based catalyst	16
1.2.3.2 Copper-based catalyst	16
1.2.3.3 other catalysts.....	17
1.3 Objective of this thesis	18
1.4 Outline of this thesis	19
References	20
Charpter 2 Experimental	33
2.1 Materials and reagents	33
2.2 Preparation of catalysts	34
2.2.1 Preparation of the CeO ₂ catalyst with different morphologies	34
2.2.1.1 Preparation of CeO ₂ nanorod	34
2.2.1.2 Preparation of CeO ₂ nanocube	35

2.2.1.3 Preparation of CeO ₂ nanooctahedral	35
2.2.2 Preparation of the CeO ₂ catalyst supported metal and noble metal oxides	35
2.3 Evaluation of catalytic performances	36
2.4 Characterization of catalysts	40
2.4.1 XRD Characterization.....	40
2.4.2 SEM Characterization.....	40
2.4.3 HR-TEM Characterization.....	41
2.4.4 EDS Characterization.....	41
2.4.5 H ₂ -TPR Characterization	41
2.4.6 O ₂ -TPD Characterization	41
2.4.7 ICP Characterization	41
2.5 Determination of chlorine in the products	42
References	42
 Chapter 3 Catalytic performances for the oxidative	
dehydrogenation of ethane to ethylene in the presence of HCl	43
3.1 Introduction	43
3.2 Results and discussion	43
3.2.1 Catalytic performances of different rare earth oxides catalysts.....	44
3.2.2 Catalytic performances of same common oxides catalysts.....	45
3.2.3 Catalytic performances over CeO ₂ nanocrystals with different morphologies.....	46
3.2.4 Catalytic performances of CeO ₂ nanorod modified with various metal oxide catalysts for the oxidative chlorination of ethane.	47
3.2.5 Catalytic performances of CeO ₂ nanorod modified with various noble metal oxide catalysts for the oxidative chlorination of ethane.	48
3.2.6 Catalytic performances of CeO ₂ nanorod with different Mn contents for the oxidative chlorination of ethane.....	49
3.2.7 Catalytic performances of Mn/CeO ₂ nanorod modified with a second metal	

oxide catalysts for the oxidative chlorination of ethane.	49
3.2.8 Catalytic performances for oxidative chlorination of ethane over 8wt%Mn-CeO ₂ nanorod at different temperature.	50
3.2.9 Catalytic performances of 8Mn-CeO ₂ nanorod at different partial pressures of HCl for the oxidative chlorination of ethane.	51
3.2.10 Catalytic performances of CeO ₂ nanorod with different Pd contents for the oxidative chlorination of ethane.	52
3.2.11 Catalytic performances for oxidative chlorination of ethane over 0.5wt%Pd-CeO ₂ nanorod at different temperature.	53
3.2.12 Catalytic performances for oxidative chlorination of ethane over CeO ₂ nanorod modified with La.	54
3.2.13 Catalytic performances of 8Mn-CeO ₂ nanorod at different partial pressures of C ₂ H ₆ for the oxidative chlorination of ethane.	54
3.2.14 Effect of contact time on product distributions over the 8 wt% MnO _x -CeO ₂ catalyst at 723K.	55
3.2.15 Effect of contact time on product distributions over the 8 wt% MnO _x -CeO ₂ catalyst at 673K.	56
3.2.16 Catalytic performances versus time on stream for oxidative chlorination of ethane over 8wt%Mn-CeO ₂ nanorod	57
3.3 Conclusions	58
References	59
Chapter 4 Characterization and structure –reactivity relationships.	60
4.1 Introduction	60
4.2 Results and discussion	61
4.2.1 XRD Characterization.....	61
4.2.1.1 XRD patterns Mn-CeO ₂ nanorod catalysts with different Mn contents	61

4.2.1.2 XRD patterns of fresh and used CeO ₂ nanorod.....	62
4.2.1.3 XRD patterns of fresh and used Mn-CeO ₂ nanorod.....	62
4.2.2 TEM Characterization.....	63
4.2.2.1 TEM micrographs of fresh and used CeO ₂ nanorod	63
4.2.2.2 TEM micrographs of fresh and used Mn-CeO ₂ nanorod	65
4.2.3 EDS performances of Mn-CeO ₂	68
4.2.4 BET results.....	68
4.2.5 ICP Characterization	69
4.2.6 H ₂ -TPR Characterization.....	69
4.2.7 O ₂ -TPD results	71
4.2.8 Determination of chlorine in the products	72
4.3 Conclusions	76
References	77
Chapter 5 General conclusions	79
List of publications	81
Acknowledgements	82

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库